

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Februar 2001 (08.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/09148 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 11/00, C08F 4/69, 10/00 (74) Anwalt: MEYER, Thomas; BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07103 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 25. Juli 2000 (25.07.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 35 592.4 2. August 1999 (02.08.1999) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): ELENAC GMBH [DE/DE]; 77694 Kehl (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SCHOPF, Markus [DE/DE]; Albert-Blank-Strasse 38, 65931 Frankfurt (DE). SUNDERMEYER, Joerg [DE/DE]; An den Steinbrüchen 7, 35041 Marburg-Michelbach (DE). KIEPKE, Jennifer [DE/DE]; Marktgasse 18, 35037 Marburg (DE). RU-FANOV, Konstantin A. [RU/DE]; G.-Hauptmann-Strasse 14-16, 51379 Leverkusen (DE). HEITZ, Walter [DE/DE]; Am Schmidtborn 5, 35274 Kirchhain (DE). PEUCKER, Uwe [DE/DE]; Espenhausen 23, 35091 Cölbe (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/09148 A1

(54) Title: IMIDOCHROME COMPOUNDS CONTAINED IN CATALYST SYSTEMS FOR OLEFIN POLYMERISATION

(54) Bezeichnung: IMIDOCHROMVERBINDUNGEN IN KATALYSATORSYSTEMEN FÜR DIE OLEFINPOLYMERISATION

(57) Abstract: The present invention relates to catalyst system containing at least one imidochrome compound and at least one activation compound. This invention also relates to imidochrome compounds, to a method for olefin polymerisation and to methods for producing said imidochrome compounds.

(57) Zusammenfassung: Katalysatorsysteme, enthaltend mindestens eine Imidochromverbindung und mindestens eine Aktivatorverbindung, Imidochromverbindungen, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, sowie Verfahren zur Herstellung von Imidochromverbindungen.

Imidochromverbindungen in Katalysatorsystemen für die Olefinpolymerisation

5 Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Katalysatorsysteme, die Imidochromverbindungen enthalten, neue Imidochromkomplexe, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen, sowie Verfahren zur Herstellung von Imidochromkomplexen.

- Viele der Katalysatoren, die zur Polymerisation von α -Olefinen eingesetzt werden, basieren auf immobilisierten Chromoxiden (siehe z. B. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 1981, Vol.16, S. 402). Diese ergeben i.a. Ethylenhomo- und Copolymere mit hohen Molekulargewichten, sind jedoch relativ unempfindlich gegenüber Wasserstoff und erlauben somit keine einfache Kontrolle des Molekulargewichts. Demgegenüber läßt sich durch Verwendung von Bis(cyclopentadienyl)- (US 3,709,853), Bis(indenyl)- oder Bis(fluorenyl)chrom (US 4,015,059), das auf einen anorganischen, oxidischen Träger aufzogen ist, das Molekulargewicht von Polyethylen durch Zugabe von Wasserstoff einfach steuern.
- Wie bei den Ziegler-Natta-Systemen ist man auch bei den Chromverbindungen seit kurzem auf der Suche nach Katalysatorsystemen mit einem einheitlich definierten, aktiven Zentrum, sogenannten Single-Site-Katalysatoren. Durch gezielte Variation des Ligandgerüsts sollen Aktivität, Copolymerisationsverhalten des Katalysators und die Eigenschaften der so erhaltenen Polymere einfach verändert werden können.

- Die Darstellung von Bis(tert.butylimido)bis(trimethylsiloxy)chrom durch Umsetzung von Dioxochromdichlorid mit Tert. butyl(trimethylsilyl)amin wurde von W. Nugent et al. in Inorg. Chem. 1980, 19, 777-779 beschrieben. Diaryl-Derivate dieser Verbindung Bis(tert.butylimido)di(aryl)chrom wurden von G. Wilkinson et al. in J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1988, 53-60 dargestellt. Die entsprechenden Dialkyl-Komplexe wurden erstmals von C. Schaverien et al. beschrieben (Organomet. 9 (1990), 774-782). Sie konnten auch eine Monoimidochromverbindung Tert.butylimido(oxo)chromdichlorid durch Umsetzung von Tert.butylimido-bis(trimethylsilano-lato)oxochrom mit Phosphorpentachlorid isolieren (W. Nugent, Inorg. Chem. 1983, 22, 965-969).

- EP-A-641804 beschreibt die Verwendung von Bis(alkylimido)- und Bis(arylimido)chrom(VI) Komplexen zur Polymerisation von Olefinen. In EP-A-816384 werden diese Bis(imido)chrom(VI) Komplexe auf Polyaminostyrol geträgert zur Polymerisation von
- 5 Ethylen und Copolymerisation von Ethylen mit höheren α -Olefinen verwendet. Die Darstellung der Bis(arylimido)chromdichloride ist hierbei ein dreistufiger Syntheseweg, da die Umsetzung von Dioxochromdichlorid mit N-Trimethylsilylanilinen nicht zu Bis(arylimido)chromdichlorid führt.
- 10 G. Wilkinson et al. konnten Tert.butylimidochrom(V)trichlorid und dessen Donor-koordinierte Derivate darstellen (J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1991, 2051-2061).
- 15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, neue Katalysatorsysteme zu finden, die sich einfach modifizieren lassen und zur Polymerisation von α -Olefinen geeignet sind.
- Weiterhin bestand die Aufgabe darin, einen verbesserten Syntheseweg zur Darstellung von Bis(imido)chrom(VI)verbindungen zu finden.
- 20 Demgemäß wurden Katalysatorsysteme gefunden, enthaltend
- 25 (A) mindestens eine Imidochromverbindung, erhältlich durch ein Verfahren, welches folgende Verfahrensschritte beinhaltet:
- (a) Kontaktieren einer Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung $R^1-N=S=O$ oder $R^2-N=S=O$, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:
- 30
- R^1 C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest
- 35 R^1 auch inerte Substituenten tragen kann, SiR^3_3 , $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
- R^2
- R^3, R^4 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis
- 40 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 und R^4 auch inerte Substituenten tragen können,
- 45

3

- (b) Kontaktieren des so erhaltenen Reaktionsproduktes mit Chlor, wenn eine Sulfinylverbindung $R^1-N=S=O$ eingesetzt wurde und für den Fall, daß eine N-Sulfinylverbindung $R^2-N=S=O$ eingesetzt wurde, mit Chlor oder Sulfurylchlorid oder mit keinem weiteren Reagens,

(B) mindestens eine Aktivatorverbindung

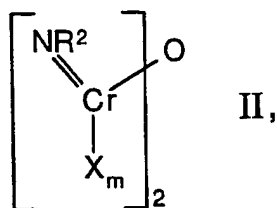
und

10

- (C) gegebenenfalls einen oder mehrere weitere für die Polymerisation von Olefinen übliche Katalysatoren.

Weiterhin wurden Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel II,

20

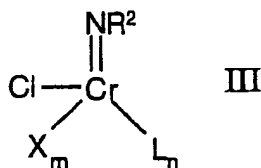


gefunden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 25 R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 , $NP(R^5)_3$, OR^5 , $OSi(R^5)_3$, SO_3R^5 , $OC(O)R^5$, β -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder
30 sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
 R^3-R^6 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen
35 können,
 m 1 für dianionische X , 2 für monoanionische X .

Auch wurden Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel III

40



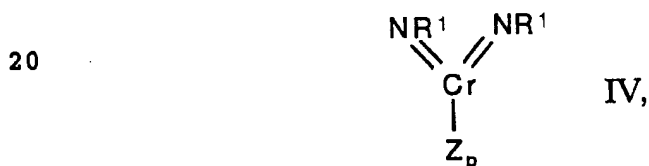
45

gefunden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

4

- R² R³C=NR⁴, R³C=O, R³C=O(OR⁴), R³C=S, (R³)₂P=O, (OR³)₂P=O, SO₂R³, R³R⁴C=N, NR³R⁴ oder BR³R⁴,
- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR⁵R⁶, NP(R⁵)₃, OR⁵, OSi(R⁵)₃, SO₃R⁵, OC(O)R⁵, β-Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF₄⁻, PF₆⁻, oder
- 5 sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- R³-R⁶ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser
- 10 an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R³ bis R⁶ auch inerte Substituenten tragen können,
- m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X
- L neutraler Donor,
- 15 n 0 bis 3.

Des weiteren wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imido-chromverbindung der allgemeinen Formel IV gefunden,



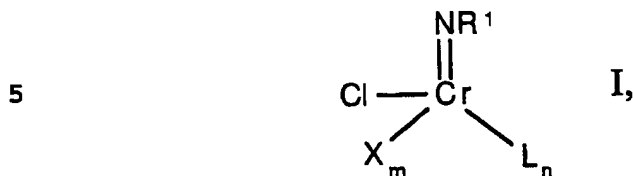
25 worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest R¹ auch inerte
- 30 Substituenten tragen kann, SiR³₃,
- Z unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR⁵R⁶, NP(R⁵)₃, OR⁵, OSi(R⁵)₃, SO₃R⁵, OC(O)R⁵, β-Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF₄⁻, PF₆⁻, oder
- 35 sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- R³, R⁵, R⁶ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser
- 40 an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R³, R⁵ und R⁶ auch inerte Substituenten tragen können,
- p 1 für dianionische Z, 2 für monoanionische Z,

45 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung R¹-NSO umsetzt.

5

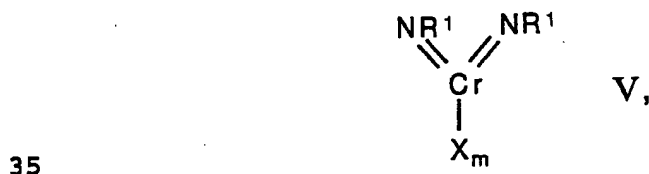
Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imidochrom-
verbindung der allgemeinen Formel I gefunden



worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 ,
 $\text{NP}(\text{R}^5)_3$, OR^5 , $\text{OSi}(\text{R}^5)_3$, SO_3R^5 , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$, β -Diketonat,
 Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder
 sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
 15 R^1 C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1
 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Aryl-
 rest, wobei der organische Rest R^1 auch inerte
 Substituenten tragen kann, SiR^3_3 ,
 $\text{R}^3, \text{R}^5, \text{R}^6$ unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl,
 20 C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest
 und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser
 an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organi-
 schen Reste R^3 , R^5 und R^6 auch inerte Substituenten tra-
 gen können,
 25 L neutraler Donor,
 n 0 bis 3,
 m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Imidochromverbindung der
 30 allgemeinen Formel V



worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 40 R^1 C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1
 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Aryl-
 rest, wobei der organische Rest R^1 auch inerte
 Substituenten tragen kann, SiR^3_3 ,
 X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 ,
 $\text{NP}(\text{R}^5)_3$, OR^5 , $\text{OSi}(\text{R}^5)_3$, SO_3R^5 , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$, β -Diketonat,
 45 Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder
 sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,

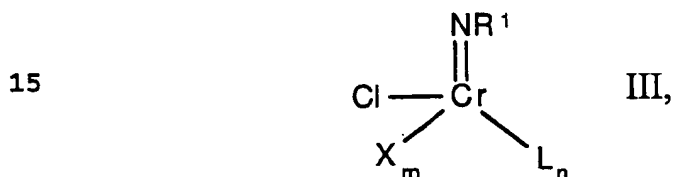
6

- 5 R^3, R^5, R^6 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 , R^5 und R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X,

mit Chlor umgesetzt.

10

Auch wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel III gefunden,



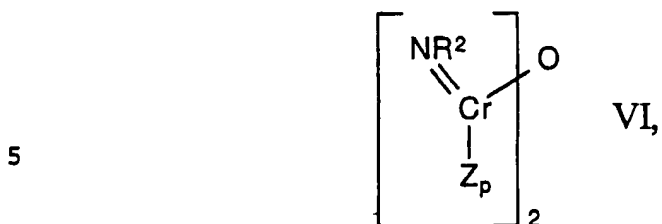
- 20 R^2 $R^3\text{C}=\text{NR}^4$, $R^3\text{C}=\text{O}$, $R^3\text{C}=\text{O}(\text{OR}^4)$, $R^3\text{C}=\text{S}$, $(R^3)_2\text{P}=\text{O}$, $(\text{OR}^3)_2\text{P}=\text{O}$, SO_2R^3 , $R^3\text{R}^4\text{C}=\text{N}$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 , $\text{NP}(\text{R}^5)_3$, OR^5 , $\text{OSi}(\text{R}^5)_3$, SO_3R^5 , $\text{OC}(\text{O})\text{R}^5$, β -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- 25 R^3 - R^6 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- 30 L neutraler Donor,
- n 0 bis 3,
- m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X,

- 35 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung $\text{R}^2-\text{N}=\text{S}=\text{O}$ in Gegenwart von Chlor oder Sulfurylchlorid umgesetzt.

- 40 Auch wurde ein Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel VI gefunden

45

7



worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10
- R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
- Z unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Fluor, Chlor, Brom, Jod,
- 15 NR^5R^6 , $NP(R^5)_3$, OR^5 , $OSi(R^5)_3$, SO_3R^5 , $OC(O)R^5$, β -Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- R^3 - R^6 unabhängig voneinander C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- 20
- p 1 für dianionische Z , 2 für monoanionische Z ,
- 25

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung R^2 -NSO umsetzt.

- 30 Des weiteren wurde ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 300°C und bei Drücken von 1 bis 4000 bar gefunden, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Anwesenheit eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems durchführt.

- 35 Das Verfahren zur Herstellung der Chromkomplexe kann verschiedenste Dioxochromverbindungen als Ausgangsstoffe einsetzen. Wichtig ist das Vorhandensein der beiden Oxogruppen. Weitere Liganden in der Chromausgangsverbindung können unter anderem die für X und Z angeführten, mono- und dianionischen Liganden sein. Monoanionische Liganden sind z.B. Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor, Brom und Jod, Amide, z.B. Dimethylamid, Diethylamid und Pyrrolidin, Alkoholat, z.B. Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Butanolat, Phenolat und Biphenolat, Carboxylat, z.B. Acetat und Trifluor-
- 40 acetat, β -Diketonat, z.B. Acetylacetonat, Dibenzoylmethanat, 1,1,1-Trifluoropentandionat und 1,1,1,5,5,5,-Hexafluoropentandionat, Sulfonat, z.B. Toluolsulfonat und Trifluormethansulfonat,

- C₁-C₂₀-Alkyl, insbesondere C₁-C₂₀-Alkylsilyle, wie z.B. Methylen-trimethylsilyl, Bistrimethylsilylmethyl, C₆-C₂₀-Aryl, wie z.B. Mesityl oder schwach, bzw. nicht koordinierende Anionen. Dianionische Liganden sind z.B. Sulfat und chelatisierende Dicarboxy-
late, wie z.B. Oxalat, Fumarat, Malonat oder Succinat und
Dialkoholate wie z.B. Glykolat. Es können ein oder mehrere mono-,
bzw. dianionische Liganden an die Dioxochromverbindung gebunden
sein sein (siehe auch Compr. Coord. Chem. Vol. 3, G. Wilkinson,
Pergamon Press 1987, First Edition, Kap. 35.6.1.3. S. 935 u. Kap.
35.7.1.-35.7.2. S. 938-941). Zusätzlich können an die Chrom-
Edukte auch ein oder mehrere neutrale Donoren L koordiniert sein.
Die Donormoleküle besitzen in der Regel ein Heteroatom der 15.
oder 16. Gruppe des Periodensystems. Bevorzugt sind Amine, z.B.
Trimethylamin, Dimethylamin, N,N-Dimethylanilin oder Pyridin,
Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Diethylether, Dibutylether, Dimethoxyethan oder Dimethyldiethylenglykol, Thioether, z.B. Dimethylsulfid, Ester, wie z.B. Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester oder Ameisensäureethylester, Ketone, z.B. Aceton, Benzophenon oder Acrolein, Schiffsche Basen, α -Diimine, Phosphine, wie
z.B. Trimethylphosphin, Triethylphosphin oder Triphenylphosphin,
Phosphite, wie z.B. Trimethylphosphit oder Triethylphosphit,
Phosphinoxide, Phosphorsäureester oder -amide, wie z.B. Hexamethylphosphorsäuretriamid oder N-Oxide. Die eingesetzten Chromverbindungen können in den verschiedensten Oxidationsstufen vor-
liegen, bevorzugt von +4 bis +6 und ganz besonders bevorzugt in
der Oxidationsstufe +6. Bevorzugte Dioxochromverbindungen sind
Dioxochromdihalogenide und ganz besonders bevorzugt ist Dioxochromdichlorid.
- Die eingesetzten N-Sulfinylverbindungen sind für R¹-N=S=O z.B. N-Sulfinylamine und für R²-N=S=O z.B. N-Sulfinylcarbamidine, N-Sulfinylcarbamide, N-Sulfinylcarbamate, N-Sulfinylcarboxylamide, N-Sulfinylthiocarboxylamide, N-Sulfinylphosphonamide oder N-Sulfinylsulfonamide. Die N-Sulfinylverbindungen werden meist
problemlos und in der Regel mit hoher Ausbeute aus NH₂-Gruppen
enthaltenden Verbindungen und Sulfinylierungsmitteln wie Thionylchlorid, Schwefeldioxid oder mit Hilfe anderer N-Sulfinylverbindungen dargestellt (Z. Chem. 22, (1982), 237-245).
- Die Reste R³ und R⁴ sind C₁-C₂₀-Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₆-C₁₀-Arylgruppe
als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder
Cyclododekan, C₂-C₂₀-Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch

- oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C₆-C₂₀-Aryl, wobei der Arylrest
- 5 durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1-
- 10 oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R³ bis R⁴ zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und/oder auch inerte Substituenten wie Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom tragen. Bevorzugt Reste R³ und R⁴ sind Wasserstoff
- 15 (falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist), Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, orto oder para substituierte Alkyl oder Chloro, bzw. Bromosubstituierte Phenyle, ortho, ortho oder ortho, para Dialkyl- oder
- 20 Dichloro, bzw. Dibromosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Fluor substituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Besonders bevorzugte Reste R³ und R⁴ sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Allyl,
- 25 Benzyl, Phenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Methylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,6-Dibromophenyl, 2,4-Dibromophenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl und Pentafluorophenyl.
- 30
- Der Rest R¹ kann einerseits ein C-organischer Rest, wie oben für R³ und R⁴ beschrieben oder ein Si-organischer Rest sein. Bei den Si-organische Substituenten SiR³₃ können gegebenenfalls auch zwei R³ zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein und die drei
- 35 Reste R³ sind unabhängig voneinander auswählbar, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Tri-
- 40 methylsilyl-Gruppen. Bevorzugter Rest R¹ ist Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, orto oder para substituierte Alkyl oder Chloro, bzw. Bromosubstituierte Phenyle, ortho, ortho oder ortho, para Dialkyl- oder Dichloro,
- 45 bzw. Dibromosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Fluor substituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Besonders bevorzugter Rest R¹ ist Benzyl,

10

Phenyl, 2-Chlorphenyl, 2-Methylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 2,6-Dibromophenyl, 2,4-Dibromophenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trichlorphenyl, Pentafluorophenyl, 5 Naphthyl und Anthranyl.

R^2 kann eine Imino-, Isocyanid-, Formyl-, Oxo-, Thioxo, Alkoxy-carbonyl, Aryloxy-carbonyl, Carbamoyl-, Phosphinoyl-, Dialkoxy-, bzw. -aryloxyphosphoryl, Sulfonyl-, Dialkyl, bzw. -arylamino- 10 oder Dialkyl-, bzw. -arylboryl- Gruppe sein. Bevorzugte Gruppen sind Sulfonyl und Oxo, insbesondere Arylsulfonyle, wie z.B. Toluolsulfonyl, Benzolsulfonyl, p-Trifluormethylbenzolsulfonyl oder 2,6-Diisopropylbenzolsulfonyl und Aryloxo, wie z.B. Benzoyl, 2-Methylbenzoyl, 2,6-Dimethylbenzoyl, 2,6-Diisopropylbenzoyl und 15 2,4,6-Trimethylbenzoyl.

Imidochromverbindungen sind im folgenden sowohl Mono- als auch Bisimidochromverbindungen.

20 Die Reaktion zur Darstellung der Imidochromverbindung (A) wird in der Regel unter Inertgasatmosphäre, mit z.B. Stickstoff oder Argon als Inertgas durchgeführt. Reaktionsschritt a) kann bei Temperaturen zwischen 0 bis 150°C, bevorzugt zwischen 10 und 100°C durchgeführt werden. Als Lösungsmittel finden vor allem 25 aprotische Solventien Verwendung, wie Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Diethylether, Dibutylether, 1,2-Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldimethylether, Alkane, z.B. Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, Cyclohexan oder Dekalin, Aromaten, z.B. Benzol, Toluol oder Xylol oder chlorierte Kohlenwasserstoffe wie 30 Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Dichlorethan. Auch Lösungsmittelgemische können verwendet werden. Bevorzugt werden Alkane und/oder chlorierte Kohlenwasserstoffe verwendet und ganz besonders bevorzugt n-Oktan und/oder Tetrachlorkohlenstoff.

35 Das Reaktionsprodukt aus Schritt a) kann dabei entweder mit oder ohne Zwischenreinigung oder Isolierung dem zweiten Reaktionsschritt unterworfen werden. Die beiden Reaktionsschritte können auch gleichzeitig in einer Stufe durchgeführt werden. Bevorzugt 40 wird der Imidochromkomplex mit R^1 aus Reaktionsschritt a) vor Schritt b) isoliert. Für Imidochromkomplexe mit R^2 ist Schritt b) optional. Der R^2 -Imidochromkomplex kann also auch direkt, ohne mit Chlor oder Sulfurylchlorid kontaktiert zu werden mit dem Aktivator vermischt und in der Polymerisation eingesetzt werden. 45 Die Reaktionsprodukte aus a) mit R^2 können aber auch mit Chlor oder Sulfurylchlorid kontaktiert werden und dann erst mit der Ak-

11

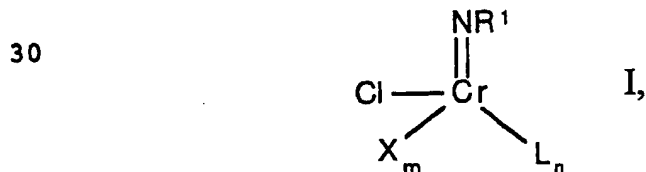
tivatorverbindung vermischt werden. Bevorzugt wird für R² Schritt a) und b) gleichzeitig, als Eintopf-Reaktion ausgeführt.

Das Verhältnis der Dioxochromverbindung zu N-Sulfinylverbindung 5 liegt zwischen 1:1 und 1:10, Bevorzugt zwischen 1:1 und 1:3 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2.5.

Das Verhältnis der Dioxochromverbindung zu N-Sulfinylverbindung liegt zwischen 1:1 und 1:10, Bevorzugt zwischen 1:1 und 1:3 und 10 besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2.5.

Reaktionsschritt b) kann in Analogie zu der Vorschrift von G. Wilkinson et al. J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1991, 2051-2061 durchgeführt werden, unter Verwendung des Reaktionsproduktes nach 15 a) an Stelle von Bis(tert.butylimido)chromdichlorid. Für R² ist als Chlorübertragungsreagenz zusätzlich auch Sulfurylchlorid verwendbar. Das Sulfurylchlorid kann im Überschuß zur gebildeten Verbindung aus Schritt a) eingesetzt werden. Das Verhältnis Sulfurylchlorid zu eingesetzter Dioxochromverbindung kann zwischen 1:1 und 100:1 liegen, bevorzugt liegt es zwischen 1:1 und 20 10:1 und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 3:1. Die Reaktion wird bevorzugt in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt. Die Reaktionstemperatur kann dabei zwischen 0°C und 100°C betragen, bevorzugt liegt sie zwischen 10°C und 60°C und ganz besonders bevorzugt 25 zwischen 20°C und 60°C.

Besonders bevorzugt sind Katalysatorsysteme, in welchen Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel I



35 verwendet werden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR⁵R⁶, NP(R⁵)₃, OR⁵, OSi(R⁵)₃, SO₃R⁵, OC(O)R⁵, β-Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF₄⁻, PF₆⁻, oder 40 sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest R¹ auch inerte Substituenten tragen kann, SiR³₃,
- 45 R³, R⁵, R⁶ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser

12

an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 , R^5 und R^6 auch inerte Substituenten tragen können,

- L neutraler Donor,
5 n 0 bis 3,
m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X.

R^1 und dessen bevorzugte Ausführungsformen wurden schon weiter oben beschrieben. Die Beschreibung der Reste R^3 , R^5 und R^6 ist
10 gleich wie für R^3 und R^4 weiter oben näher ausgeführt.

Die Substituenten X ergeben sich durch die Auswahl der entsprechenden Chromausgangsverbindungen, die zur Synthese der Chromkomplexe verwendet werden. Als Substituenten X kommen insbesondere
15 besondere die Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Als weitere Liganden X sollen nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat, BF_4^- , PF_6^- sowie schwach bzw. nicht koordinierende Anionen (siehe z.B. S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942) wie $B(C_6F_5)_4^-$ genannt
20 werden.

Auch Amide, Alkoholate, Sulfonate, Carboxylate und β -Diketonate sind besonders geeignet. Durch Variation der Reste R^5 und R^6 können z.B. physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit fein eingestellt
25 werden. Bevorzugt werden C_1 - C_{10} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Vinyl, Allyl, Benzyl und Phenyl als Reste R^5 und R^6 verwendet. Manche dieser substituierten Liganden X werden ganz besonders bevorzugt verwendet, da sie aus billigen und einfach
30 zugänglichen Ausgangsstoffen erhältlich sind. So ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform, wenn X für Dimethylamid, Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Phenolat, Naphtholat, Triflat, p-Toluolsulfonat, Acetat oder Acetylacetonat steht. Auch die dianionischen Liganden, wie sie weiter oben näher beschrieben
35 sind, können eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt ist X Chlor und m gleich 2. Die Benennung der Liganden X als Anionen beinhaltet keine Festlegung welcher Art die Bindung zum Übergangsmetall M ist. Ist X z.B. ein nicht oder schwach koordinierendes Anion, so ist die Wechselwirkung zwischen dem Metall M und
40 dem Liganden X eher elektrostatischer Natur. Im Falle z.B. für X gleich Alkyl ist die Bindung dagegen kovalent. Die verschiedenen Arten von Bindungen sind dem Fachmann bekannt.

Auch der Donor L wurde weiter oben schon beschrieben, wobei n der
45 Anzahl an neutralen Donormolekülen entspricht.

Die Imidochromverbindung I kann monomer oder dimer, aber auch polymer sein. Ist sie dimer oder polymer, so können ein oder mehrere Liganden am Chrom - dies können X, L oder auch die Imido-Gruppe sein - zwei Chromzentren verbrücken.

5

Bevorzugte Imidochromkomplexe der Formel I bzw. III sind:

Methylimidochromtrichlorid, Ethylimidochromtrichlorid, n-Propylimidochromtrichlorid, iso-Propylimidochromtrichlorid, n-Butylimidochromtrichlorid, iso-Butylimidochromtrichlorid, tert.-Butylimidochromtrichlorid, n-Pentylimidochromtrichlorid, n-Hexylimidochromtrichlorid, n-Heptylimidochromtrichlorid, n-Octylimidochromtrichlorid, Allylimidochromtrichlorid, Benzylimidochromtrichlorid, Phenylimidochromtrichlorid, Naphthylimidochromtrichlorid, Biphenylimidochromtrichlorid, Anthranylimidochromtrichlorid, 2-Chlorphenylimidochromtrichlorid, 2-Methylphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Dimethylphenylimidochromtrichlorid, 2,4-Dimethylphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Diisopropylphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Dichlorphenylimidochromtrichlorid, 2,4-Dichlorphenylimidochromtrichlorid, 2,6-Dibromophenylimidochromtrichlorid, 2,4-Dibromophenylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trimethylphenylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trichlorphenylimidochromtrichlorid, Pentafluorophenylimidochromtrichlorid, Trifluormethylsulfonylimidochromtrichlorid, Toluolsulfonylimidochromtrichlorid, Phenylsulfonylimidochromtrichlorid, p-Trifluormethylphenylsulfonylimidochromtrichlorid oder 2,6-Diisopropylphenylsulfonylimidochromtrichlorid. Formylimidochromtrichlorid, Acylimidochromtrichlorid, Benzoylimidochromtrichlorid, Naphthoylimidochromtrichlorid, Anthranoylimidochromtrichlorid, 2-Chlorbenzoylimidochromtrichlorid, 2-Methylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Dimethylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,4-Dimethylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Diisopropylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Dichlorbenzoylimidochromtrichlorid, 2,4-Dichlorbenzoylimidochromtrichlorid, 2,6-Dibromobenzoylimidochromtrichlorid, 2,4-Dibromobenzoylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trimethylbenzoylimidochromtrichlorid, 2,4,6-Trichlorbenzoylimidochromtrichlorid oder Pentafluorobenzoylimidochromtrichlorid.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme enthalten des weiteren einen Aktivator, die Komponente (B), die mit dem Chromkomplex in Kontakt gebracht wird. Als Aktivatorverbindungen kommen beispielsweise solche vom Alumoxantyp (oder Aluminoxan) in Betracht, insbesondere Methylalumoxan MAO. Alumoxane werden z.B. durch kontrollierte Addition von Wasser oder wasserhaltigen Substanzen zu Alkylaluminiumverbindungen, insbesondere Trimethylaluminium, hergestellt (z.B. US 4,404,344) Als Co-Katalysator geeignete Alumoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich. Es

14

wird angenommen, daß es sich hierbei um eine Mischung von cyclischen und linearen Verbindungen handelt. Die cyclischen Alumoxane können durch die Formel $(R^7AlO)_s$ und die linearen Aluminoxane durch die Formel $R^7(R^7AlO)_sAlR^7_2$ zusammengefaßt werden, wobei s den Oligomerisationsgrad angibt und eine Zahl von ungefähr 1 bis 50 ist. Vorteilhafte Alumoxane enthalten im wesentlichen Alumoxan-Oligomere mit einem Oligomerisationsgrad von etwa 2 bis 30 und R^7 ist bevorzugt ein C_1 - C_6 -Alkyl und besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, Butyl oder Isobutyl.

10

Neben den Alumoxanen können als Aktivatorkomponenten auch solche eingesetzt werden, wie sie in der sogenannten kationischen Aktivierung der Metallocen-Komplexe Verwendung finden. Derartige Aktivatorkomponenten sind z.B. aus EP-B-0468537 und aus

15 EP-B-0427697 bekannt. Insbesondere können als solche Aktivatorverbindungen (B) Borane, Boroxine oder Borate, wie z. B. Trialkylboran, Triarylboran, Trimethylboroxin, Dimethylaniliniumtetraarylborat, Trityltetraarylborat, Dimethylaniliniumboratabenzole oder Tritylboratabenzole (siehe WO-A-97/36937) eingesetzt
20 werden. Besonders bevorzugt werden Borane oder Borate eingesetzt, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen.

Auch Aktivatorverbindungen mit stärker oxidierenden Eigenschaften sind einsetzbar, wie z.B. Silberborate, insbesondere Silbertetra-
25 kispentafluorophenylborat oder Ferroceniumborate, insbesondere Ferroceniumtetrakis-pentafluorophenylborat oder Ferroceniumtetra-phenylborat.

Weiterhin können als Aktivatorkomponente Verbindungen wie Alumi-
30 niumalkyle, insbesondere Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiumchlorid oder Aluminiumtrifluorid eingesetzt werden. Auch die Hydrolyseprodukte von
35 Aluminiumalkylen mit Alkoholen können eingesetzt werden (siehe z.B. WO-A-95/10546).

Als Aktivatorverbindungen können des weiteren auch Alkylverbindungen von Lithium, Magnesium oder Zink verwendet werden wie
40 z.B. Methylmagnesiumchlorid, Methylmagnesiumbromid, Ethylmagnesiumchlorid, Ethylmagnesiumbromid, Butylmagnesiumchlorid, Phenylmagnesiumchlorid, Dimethylmagnesium, Diethylmagnesium, Dibutylmagnesium, Methyllithium, Ethyllithium, Methylzinkchlorid, Dimethylzink oder Diethylzink.

45

15

Besonders bevorzugt sind Katalysatorsysteme in denen die Aktivatorverbindung (B) aus der folgenden Gruppe ausgewählt ist: Aluminoxan, Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran.

- 10 Manchmal ist es wünschenswert, eine Kombination von verschiedenen Aktivatoren zu verwenden. Dies ist z.B. bei den Metallocenen bekannt, bei denen Borane, Boroxine (WO-A-93/16116) und Borate oft in Kombination mit einem Aluminiumalkyl eingesetzt werden. Generell ist auch eine Kombination von verschiedenen Aktivatorkomponenten mit den erfindungsgemäßen Chromkomplexen möglich.

Die Menge der zu verwendenden Aktivatorverbindungen hängt von der Art des Aktivators ab. Generell kann das Molverhältnis Chromkomplex (A) zu Aktivatorverbindung (B) von 1:0.1 bis 1:10000 betragen, bevorzugt werden 1:1 bis 1:2000. Das Molverhältnis von Chromkomplex (A) zu Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran liegt bevorzugt zwischen 1:1 und 1:20, und besonders bevorzugt zwischen 1:1 und 1:10, zu Methylaluminoxan bevorzugt zwischen 1:1 und 1:2000 und besonders bevorzugt zwischen 1:10 und 1:1000. Da viele der Aktivatoren, wie z.B. Aluminiumalkyle gleichzeitig zur Entfernung von Katalysatorgiften verwendet werden (sogenannte scavenger), ist die eingesetzte Menge auch von der Reinheit der übrigen Einsatzstoffe abhängig. Der Fachmann kann jedoch durch einfaches Probieren die optimale Menge bestimmen.

Die Mischung mit der Aktivatorverbindung kann in den verschiedensten aprotischen Lösungsmitteln erfolgen, bevorzugt werden Alkane wie Pentan, Hexan, Heptan oder Oktan oder Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylol, besonders bevorzugt sind Pentan, Hexan, Heptan und Toluol. Auch Lösungsmittelgemische insbesondere von Alkanen mit Aromaten sind günstig, um sich den Löslichkeiten des Katalysatorsystems anpassen zu können.

40

Die Mischung mit der Aktivatorverbindung erfolgt bei Temperaturen zwischen -50°C und 150°C, bevorzugt zwischen 10°C und 50°C und ganz besonders bevorzugt zwischen 15°C und 30°C.

- 45 Zur Polymerisation können einer oder mehrere der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme gleichzeitig verwendet werden. Dadurch können z.B. bimodale Produkte erhalten werden. Ein breiteres Pro-

16

duktspektrum kann auch durch Verwendung der erfindungsgemäßen Imidochromverbindungen in Kombination mit einem anderen polymerisationsaktiven Katalysator (C) erreicht werden. Dabei wird mindestens eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme in Gegenwart von mindestens einem für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator (C) verwendet. Als Katalysatoren (C) werden hierbei bevorzugt klassische Ziegler Natta Katalysatoren auf der Basis von Titan, klassische Phillips Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden, Metallocene, die sogenannten constrained geometry Komplexe (siehe z.B. EP-A-416815 oder EP-A-420436), Nickel und Palladium Bisimin-Systeme (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/03559), Eisen und Cobalt Pyridinbisimin-Verbindungen (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/27124) oder Chrompyrrol-Verbindungen (siehe z.B. EP-A-608447) verwendet. So können durch derartige Kombinationen z.B. bimodale Produkte hergestellt oder in situ Comonomer erzeugt werden. Hierbei sind je nach Katalysatorenauswahl ein oder mehrere Aktivatoren vorteilhaft. Die Polymerisationskatalysatoren (C) können ebenfalls geträgert sein und gleichzeitig oder in einer beliebigen Reihenfolge mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem oder seinen Komponenten kontaktiert werden. Auch eine Voraktivierung des Katalysators (C) mit einer Aktivatorverbindung (B) ist möglich.

Die Beschreibung und die bevorzugten Ausführungsformen von R¹ bis R⁶, als auch für X in den Imidochromverbindungen II und III, als auch in den Verfahren zur Herstellung der Chromkomplexe I, III, IV und VI, ersteres unter Verwendung der Imidochromverbindung V, sind gleich wie weiter oben ausgeführt. Auch die Reaktionsbedingungen sind größtenteils schon weiter oben beschrieben.

Z und dessen bevorzugte Ausführungsformen sind gleich wie für X weiter oben beschrieben und zusätzlich auch Alkyle oder Aryle, besonders bevorzugt Methylentrimethylsilyl, Benzyl oder Mesityl.

Die Verfahren zur Herstellung der Chromkomplexe III und V werden prinzipiell unter den gleichen Bedingungen durchgeführt und die Reaktionsparameter deswegen im folgenden gemeinsam beschrieben.

Essentieller Reaktionsschritt ist das Kontaktieren der N-Sulfinylverbindung mit der entsprechenden Dioxochromverbindung. Die Dioxochromverbindungen wurden ebenfalls schon weiter oben beschrieben. Bevorzugte Dioxochromverbindung ist hier auch Dioxochromdichlorid. Auch die N-Sulfinylverbindungen sind schon weiter oben beschrieben. Die bevorzugten Ausführungsformen ergeben sich aus den bevorzugten Ausführungsformen der Reste R¹, bzw. R² der Imido-Gruppe des entstehenden Chromkomplexes (siehe oben). Der Reaktionsschritt ist bereits für den Reaktionsschritt a) näher

beschrieben. Danach kann ein üblicher Reinigungsschritt z.B. durch Umkristallisation oder Filtration erfolgen.

- Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen
- 5 läßt sich mit allen technisch bekannten Polymerisationsverfahren bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 300°C und unter Drücken von 1 bis 4000 bar kombinieren. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur Durchführung des Verfahrens hängen demgemäß stark von der Polymerisationsmethode ab. So lassen sich die
- 10 erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme in allen bekannten Polymerisationsverfahren, also beispielsweise in Hochdruck-Polymerisationsverfahren in Rohrreaktoren oder Autoklaven, in Suspensions-Polymerisationsverfahren, in Lösungs-Polymerisationsverfahren oder bei der Gasphasenpolymerisation einsetzen. Bei den
- 15 Hochdruck-Polymerisationsverfahren, die üblicherweise bei Drücken zwischen 1000 und 4000 bar, insbesondere zwischen 2000 und 3500 bar, durchgeführt werden, werden in der Regel auch hohe Polymerisationstemperaturen eingestellt. Vorteilhafte Temperaturbereiche für diese Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegen zwischen 200 und 300°C, insbesondere zwischen 220 und 270°C. Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine Temperatur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Die Polymerisationstemperatur kann zwischen 0°C und 180°C liegen. Insbesondere werden
- 25 in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und 180°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, eingestellt. Von den genannten Polymerisationsverfahren ist erfindungsgemäß die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in
- 30 Schleifen- und Rührkesselreaktoren, als auch die Lösungspolymerisation besonders bevorzugt. Die Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed, supercondensed oder superkritischen Fahrweise durchgeführt werden. Die verschiedenen oder auch gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so eine Polymerisationskaskade bilden. Weiterhin kann zur Regelung der Polymereigenschaften auch ein Zusatz, wie z.B. Wasserstoff in den Polymerisationsverfahren verwendet werden.
- 40 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich verschiedene olefinisch ungesättigte Verbindungen polymerisieren, wobei dies auch die Copolymerisation umfaßt. Im Gegensatz zu einigen bekannten Eisen- und Cobaltkomplexen zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Übergangsmetallkomplexe eine gute Polymerisationsaktivität auch mit höheren α -Olefinen, so daß ihre Eignung zur Copolymerisation besonders hervorzuheben ist. Als Olefine kommen dabei neben Ethylen und α -Olefinen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen auch

18

interne Olefine und nichtkonjugierte und konjugierte Diene wie Butadien, 1,5-Hexadien oder 1,6-Heptadien, cyclische Olefine wie Cyclobuten, Cyclopenten oder Norbornen und polare Monomere wie Acrylsäureester, Acrolein, Acrylnitril, Vinylether, Allylether und Vinylacetat in Betracht. Auch vinylaromatische Verbindungen wie Styrol lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerisieren. Bevorzugt wird mindestens ein Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, Cyclopenten und Norbornen polymerisiert. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Monomere Gemische von Ethylen mit C₃- bis C₈- α -Olefinen einsetzt.

Der Chromkomplex kann dabei entweder vor oder nach Kontaktierung mit den zu polymerisierenden Olefinen mit der oder den Aktivatorverbindungen in Kontakt gebracht werden. Auch eine Voraktivierung mit ein oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Durchmischung mit dem Olefin und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Aktivatorverbindungen nach Kontaktierung dieses Gemisches mit dem Olefin ist möglich. Eine Voraktivierung erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen 10-100°C, bevorzugt zwischen 20-80°C.

Auch kann mehr als eines der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme gleichzeitig mit dem zu polymerisierenden Olefin in Kontakt gebracht werden. Dies hat den Vorteil, daß so ein weiterer Bereich an Polymeren erzeugt werden kann. Auf diese Weise können z.B. bimodale Produkte hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können optional auch auf einem organischen oder anorganischen Träger immobilisiert und in geträgerter Form in der Polymerisation verwendet werden. Dies ist eine gängige Methode, um Reaktorablagerungen zu vermeiden und die Polymermorphologie zu steuern. Als Trägermaterialien werden bevorzugt Kieselgel, Magnesiumchlorid, Aluminiumoxid, mesoporöse Materialien, Alumosilikate und organische Polymere wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol und insbesondere Kieselgel oder Magnesiumchlorid verwendet.

Eines oder mehrere der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können auf einem Träger immobilisiert sein. Die Komponenten des Katalysatorsystems können mit dem Träger in verschiedenen Reihenfolgen oder gleichzeitig in Kontakt gebracht werden. Dies wird in der Regel in einem inerten Lösungsmittel durchgeführt, das nach der Immobilisierung abfiltriert oder verdampft werden kann. Auch die Verwendung des noch feuchten, geträgerten Katalysators ist möglich. So kann zuerst die Mischung des Trägers mit dem oder den Aktivatorverbindungen oder auch zuerst das Kontaktieren des Trä-

gers mit dem Polymerisationskatalysator erfolgen. Auch eine Voraktivierung des Katalysators mit einer oder mehreren Aktivatorverbindungen vor der Durchmischung mit dem Träger ist möglich. Die Menge an Chromkomplex (A) in mmol pro Gramm Trägermaterial
5 kann stark variieren z.B. zwischen 0.001 bis 1 mmol/g. Die bevorzugte Menge an Chromkomplex (A) pro Gramm Trägermaterial liegt zwischen 0.001 und 0.5 mmol/g, und besonders bevorzugt zwischen 0.005 und 0.1 mmol/g. In einer möglichen Ausführungsform kann der Chromkomplex (A) auch in Anwesenheit des Trägermaterials hergestellt
10 werden. Eine weitere Art der Immobilisierung ist auch die Vorpolymerisation des Katalysatorsystems mit oder ohne vorherige Trägerung.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich Polymerisate von
15 Olefinen darstellen. Der Begriff Polymerisation, wie er zur Beschreibung der Erfindung hier verwendet wird, umfaßt sowohl Polymerisation als auch Oligomerisation, d.h. Oligomere und Polymere mit Molekulargewichten im Bereich von etwa 56 bis 4000000 können durch diese Verfahren erzeugt werden.

20 Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymerisate vor allem für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

25 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeigen moderate Produktivitäten.

Die Vergleichsbeispiele zu den in EP-A-641 804 beschriebenen Bisimidochromverbindungen zeigen, daß die erfindungsgemäße Monoimido-
30 verbindung (C_6F_5N)CrCl₃ höhere Aktivitäten ergab. Bei der Norbornenpolymerisation ergaben die Monoimidoverbindungen im Vergleich zu den Bisimidoverbindungen keine Metatheseprodukte.

35 Das neue Verfahren zur Darstellung von Bisimidochromverbindungen ist eine Ein-Topf-Synthese. Damit können bis zu zwei Synthesestufen bei der Darstellung von Bis(arylimido)chromkomplexen eingespart werden.

40 N-Sulfinylamine wurden von S. Chenini und M. Pizzotti (Inorg. Chim. Acta 42, (1980), 65) zur Synthese von Molybdänimidoverbindungen verwendet. Es wurde vermutet, daß das freigesetzte SO₂ bei Verwendung der reduktionslabilen Chrom(VI)dioxoverbindungen die Chromspezies reduzieren würde. Überraschenderweise wird dies
45 doch nicht beobachtet.

20

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

Alle Arbeiten wurden, falls nicht anders vermerkt, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Toluol wurde über eine
5 Molekularsiebsäule oder Kalium/Benzophenon getrocknet und abdestilliert. Triethylaluminium (2 M in Heptan) und MAO (Methylaluminoxan 30% in Toluol) wurden von den Firmen Witco GmbH und Albemarle bezogen.

10 Analytik

Elementaranalysen wurden an einem Heraeus CHN-Rapid bestimmt.

IR-Spektren wurden mit einem Nicolet 510M als Nujolverreibung
15 zwischen KBr-Platten aufgenommen.

Der η Wert wurde mit einem automatischen Ubbelohde Viskometer (Lauda PVS 1) mit Dekalin als Lösungsmittel bei 130°C bestimmt (ISO1628 bei 130°C, 0,001 g/ml Decalin).

20

EI-Massenspektren wurden mit einem Varian MAT CH7 aufgenommen.

Schmelzpunkte wurden an einem Schmelzpunktsbestimmungsgerät b-540 der Firma Buechi bestimmt.

25

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker ARX 200, bzw. Bruker AMX 300 aufgenommen.

Abkürzungen in den folgenden Tabellen:

30

Kat.Bsp.	Katalysator entsprechend Beispiel
Ausbeute	Ausbeute Polymer
gP	Gramm Polymer
Tg	Glastemperatur
35 Tm	Schmelztemperatur
h	Staudingerindex (Viskosität)
tBu	tert. Butyl
Ts	para-Toluolsulfon
Bz	Benzoyl
40 Tf	Trifluoromethansulfon

Beispiel 1

Darstellung von Bis((2,6-diisopropylphenyl)imido)chromdichlorid
45 Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl_4 (455 mg, 2.94 mmol CrO_2Cl_2) wurde mit 30 ml Octan verdünnt und langsam mit 4.45 g (6.47 mmol) (2,6-Diisopropylphenyl)sulfinylamin versetzt.

21

Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 12 Stunden am Rückfluß erhitzt, wobei zeitweise ein Inertgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet wurde, um das entstehende SO₂ zu vertreiben. Der ausgefallene braunvioletter Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 1.22 g (88 %) Bis(diisopropylphenylimido)chromdichlorid.

- 1H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 1.08 (d, 24H, $3J_{HH}$ = 6.8 Hz, CH(CH₃)₂), 3.86 (sept, 4H, $3J_{HH}$ = 6.7 Hz, CH(CH₃)₂), 6.72 (s, 6H, Ph-H) ppm.
- 10 13C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ = 23.5 (CH(CH₃)₂), 30.0 (CH(CH₃)₂), 123.7 (Ph-C_(meta)), 132.3 (Ph-C_(para)), 148.9 (Ph-C_(ortho)) ppm.
- IR (Nujol): \sim = 2855 s, 1642 w, 1582 m, 1296 m, 1262 m, 1221 w, 1142 w, 1080 m(br), 1022 m(br), 912 w, 799 m, 754 w, 721 w, 563 m cm⁻¹.
- 15 EI-MS: m/z = 175 (DipN⁺, 57 %), 160 (Dip-H, 71 %), 119 (C₉H₁₂⁺, 25 %), 36 (Cl, 100 %).
- Dip = 2,6-Diisopropylphenyl
Ph = Phenyl

20 Beispiel 2

Darstellung von Bis(tert.butylimido)chromdichlorid
Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl₄ (566 mg, 3.67 mmol CrO₂Cl₂) wurde mit 20 ml Octan verdünnt und mit 963 mg
25 (8.08 mmol) Tert.butylsulfinylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 12 Stunden am Rückfluß erhitzt, wobei zeitweise ein Inertgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet wurde um das entstehende SO₂ zu vertreiben. Der ausgefallene violette Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im
30 Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 770 mg (79 %) Bis(ter.butylimido)chromdichlorid.

1H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 1.60 (s, 18H, C(CH₃)₃) ppm.
13C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ = 30.2 (C(CH₃)₃) ppm.

35

Beispiel 3

Darstellung von Bis((2,4,6-trimethylphenyl)imido)chromdichlorid
Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl₄ (605 mg, 3.92 mmol CrO₂Cl₂) wurde mit 20 ml Octan verdünnt und langsam mit
40 1.66 g (8,63 mmol) Mesitylsulfinylamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 12 Stunden am Rückfluß erhitzt, wobei zeitweise ein Inertgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet wurde, um das entstehende SO₂ zu vertreiben. Der ausgefallene rot-
45 braune Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen

22

und im Hochvakuum getrocknet. Bis((2,4,6-trimethylphenyl)imido)chromdichlorid wurde in 91% Ausbeute isoliert.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 1.84 (s, 6H, Mes-CH₃(para)), 2.25 (s, 5 12H, Mes-CH₃(ortho)), 6.23 (s, 4H, Mes-H(meta)) ppm.

Beispiel 4

Darstellung von Bis(pentafluorophenylimido)chromdichlorid

- 10 Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl₄ (3.30 g; 21.4 mmol CrO₂Cl₂) wurde mit 80 ml Tetrachlormethan verdünnt und bei Raumtemperatur mit 10.79 g (47.08 mmol) Pentafluorphenylsulfonamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 4 Stunden gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war.
- 15 Beim Abkühlen wurde ein leichter Inertgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet, um das bei der Reaktion entstandene SO₂ zu vertreiben. Der ausgefallene dunkelrote Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 95% Bis(pentafluorophenylimido)chromdichlorid.

20

¹⁹F-NMR (CDCl₃, 188 MHz): δ = -144.2 (d, 4F, 3J_{FF} = 15.3 Hz, Arf-F(ortho)), -148.3 (t, 2F, 3J_{FF} = 20.4 Hz, Arf-F(para)), -155.9 (t, 4F, 3J_{FF} = 20.3 Hz, Arf-F(meta)) ppm.

IR (Nujol): \sim = 1632 s, 1507 s, 1263 m, 1150 m, 1121 m, 1063 s,

25 997 s, 864 w, 802 w, 721 w, 642 m, 561 m, 440 w cm⁻¹.

Arf = Pentafluorphenyl

Beispiel 5

- 30 Umsetzung von Dioxochromdichlorid mit N-(Toluolsulfonyl)sulfonylamid

Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl₄ wurde bei Raumtemperatur mit 2.2 Äquivalenten des Sulfonylamids in Tetrachlormethan gelöst, versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch

- 35 so lange am Rückfluß erhitzt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Der entstandene braune Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 90 %.

Für die Verbindung wurde im EPR-Spektrum nur ein scharfes Signal
40 beobachtet.

Mittelwerte für die Elementaranalyse:

C - 25.31 H - 2.37 N - 3.28 Cl - 22.89 S - 12.15 Cr - 13.16

Beispiel 6

Umsetzung von Dioxochromdichlorid mit N-(Toluolsulfonyl)sulfinylamid in Gegenwart von Chlor

- 5 Eine 0.84 molare Lösung von Chromylchlorid in CCl_4 wurde bei Raumtemperatur mit 2.2 Äquivalenten N-(Toluolsulfonyl)sulfinylamid in Tetrachlormethan gelöst, versetzt. Durch die Reaktionslösung wurde 10 Minuten ein Chlorgasstrom geleitet. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch so lange am Rückfluß erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Auch während der Reaktion wurde ein schwacher Chlorgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Der entstandene gelbbraune Feststoff wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 90%.
- 15 Alternativ kann auch in die obige Lösung anstatt Chlorgas 5ml Sulfurylchlorid zugegeben werden. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde analog aufgearbeitet.
- 20 Im ^1H -NMR-Spektrum sind sehr breite, schwache Signale zu erkennen, die auf eine paramagnetische Verbindung hinweisen.

Beispiele 7 bis 9

- 25 Umsetzung der Bis(imido)chromdichloride mit Chlor (analog zu G. Wilkinson et al., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1991, 2051-2061) Diese Versuche wurden für Komplexe mit folgenden Resten am Imidoliganden durchgeführt: tert. Butyl (7), 2,6-Diisopropylphenyl (8) und Pentafluorophenyl (9)
- 30 5 g der Bis(imido)chromdichloride wurden in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Bei Raumtemperatur wurde für 10 Minuten ein Chlorgasstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Anschließend wurde eine Stunde bei Raumtemperatur, danach wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.
- 35 Diese Reaktionen verliefen nahezu quantitativ.
Elementaranalysen:
- (8) ber.: C 43.20, H 5.14, N 4.20
40 gef.: C 41.60, H 5.24, N 5.46
- (9) ber.: C 21.23, N 4.13
gef.: C 21.27, N 4.25

Beispiel 10

Ethenpolymerisation

- Es wurden 0.20 mmol der Chromverbindung aus Beispiel 5 in 61 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde in einen 250 ml Glasautoklaven überführt, dort zunächst auf 0°C temperiert und anschließend 30 min mit 3 bar Ethen gesättigt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 670 mg MAO (Cr:Al=1:50), gelöst in 40 ml Toluol, gestartet. Dabei fielen schon nach wenigen Minuten erste Polymerpartikel aus der Reaktionslösung aus. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden wurde die Reaktion durch Eintropfen der Polymerisationssmischung in ein Methanol/Salzsäure-Gemisch abgebrochen. Der dabei erhaltene Polymerniederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 100°C im Vakuum getrocknet. 2.3 g Polyethylen mit einem Schmelzpunkt von 136°C und $\eta = 19$ wurden erhalten.

Beispiel 11

20 Norbornen Ethen Copolymerisation

- Zunächst wurden 0.200 mmol der Chromverbindung aus Beispiel 5 in 50 ml Toluol suspendiert. Diese Lösung wurde in einen 250 ml Glasautoklaven überführt. Zu dieser Lösung wurden nun 40 ml einer Norbornen-Toluol-Lösung (318.60 mmol Norbornen) gegeben. Die dabei erhaltene Reaktionsmischung wurde zunächst auf 0°C temperiert und anschließend 30 Minuten mit 3 bar Ethen gesättigt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 1.34 g MAO (Cr:Al=1:50), gelöst in 20 ml Toluol, gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 1.5 Stunden wurde die Reaktion durch Eintropfen der Polymerisationsmischung in ein Methanol/Salzsäure-Gemisch abgebrochen. Der dabei erhaltene Polymerniederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und bei 70°C im Vakuum getrocknet. Es konnten 28g Polymer mit T_g 128°C erhalten werden.

35 Beispiel 12

Hexenpolymerisation

- Zunächst wurden 0.106 mmol der Chromverbindung aus Beispiel 5 in 10 ml Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurden nun 2.64 ml 1-Hexen (21.24 mmol) gegeben. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde auf 25°C temperiert und die Polymerisation durch Zugabe von 300 mg MAO (Cr:Al=1:50), gelöst in 3 ml Toluol, gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen wurde die Polymerisation durch Eintropfen der Polymerisationsmischung in ein Methanol/Salzsäure-Gemisch abgebrochen. Dabei ergab sich ein ölig, klebriger Niederschlag, der nicht filtriert werden konnte. Daher wurde das Methanol wieder abdestilliert und der erhaltene Rückstand in 50 ml Cyclohexan

25

aufgenommen. Diese Lösung wurde nun mit 10 ml Wasser unterschichtet, um das erhaltene Polymer chromfrei zu waschen. Anschließend wurde die wäßrige Phase abgetrennt. Von der organischen Phase wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der erhaltene 5 Polymerrückstand wurde im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 3% Polyhexen.

Beispiele 13 bis 16

10 Norbornenpolymerisation

- A) Aktivierung des Katalysators mit einer kommerziellen MAO-Toluol-Lösung:
- 15 Zunächst wurden 0.106 mmol der Chromverbindung aus Beispiel 5 mit 2 g Norbornen in 10 ml Toluol vermischt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde auf 25°C temperiert und die Reaktion durch Zugabe von 3 ml 1.53 M Methylaluminioxanlösung (in Toluol) gestartet. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde die Reaktion durch Eintropfen der Polymerisationsmi-
- 20 schung in ein Methanol/Salzsäure-Gemisch abgebrochen. Der dabei erhaltene Polymerniederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.
- B) Aktivierung des Katalysators mit festem MAO, das wieder in 25 Toluol aufgenommen wurde.
- Zunächst wurden 0.106 mmol der Chromverbindung aus Beispiel 5 mit 2 g Norbornen, gelöst in 10 ml Toluol vermischt. Die erhaltene Reaktionsmischung wurde nun auf 25°C temperiert und 30 die Reaktion durch Zugabe von 300 mg MAO, gelöst in 3 ml Toluol, gestartet. Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde die Reaktion durch Eintropfen der Reaktionsmischung in ein Methanol/Salzsäure-Gemisch abgebrochen. Der dabei erhaltene Polymerniederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol 35 gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Ergebnisse der Polymerisationen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Vergleichsbeispiele 17 und 18

40

Norbornenpolymerisation

Die Versuche wurden wie zuvor für die Norbornenpolymerisation B) beschrieben durchgeführt. In Beispiel 17 wurde die Chromver-

45 bindung aus Beispiel 4, in Beispiel 18 die Chromverbindung aus Beispiel 2 verwendet.

Die Ergebnisse der Polymerisationen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1 : Ergebnisse der Norbornenpolymerisation

5	Bsp.	Metathese ^{a)}	Ausbeute
	13 (A)	nein	82 %
	14 (B)	nein	95 %
	15 (A)	nein	5 %
	16 (B)	nein	53 %
	17 (B)	ja	89 %
10	18 (B)	ja	5 %

a) Metathese, bezieht sich auf Produkt erhalten durch Ring öffnende Metathese Polymerisation (ROMP) (ermittelt durch NMR-Messungen und Tg-Werte).

15

Beispiele 19 bis 24

Ethenpolymerisation

Es wurden 0.05 mmol der in Tabelle 2 angegebenen Chromverbindung in 20 ml Toluol gelöst. Die Lösung wurde in einen 250 ml Glasautoklaven überführt, dort zunächst auf 60°C temperiert und anschließend 30 min mit 3 bar Ethen gesättigt. Dann wurde die Reaktion durch Zugabe von 12.5 mmol MAO (Cr:Al=1:250), gelöst in 20 ml Toluol, gestartet. Dabei fielen schon nach wenigen Minuten erste Polymerpartikel aus der Reaktionslösung aus. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten bei 60°C unter konstantem Ethylen-
 20
 25
 30
 35
 40
 45
 48
 50
 52
 54
 56
 58
 60
 62
 64
 66
 68
 70
 72
 74
 76
 78
 80
 82
 84
 86
 88
 90
 92
 94
 96
 98
 100
 102
 104
 106
 108
 110
 112
 114
 116
 118
 120
 122
 124
 126
 128
 130
 132
 134
 136
 138
 140
 142
 144
 146
 148
 150
 152
 154
 156
 158
 160
 162
 164
 166
 168
 170
 172
 174
 176
 178
 180
 182
 184
 186
 188
 190
 192
 194
 196
 198
 200
 202
 204
 206
 208
 210
 212
 214
 216
 218
 220
 222
 224
 226
 228
 230
 232
 234
 236
 238
 240
 242
 244
 246
 248
 250
 252
 254
 256
 258
 260
 262
 264
 266
 268
 270
 272
 274
 276
 278
 280
 282
 284
 286
 288
 290
 292
 294
 296
 298
 300
 302
 304
 306
 308
 310
 312
 314
 316
 318
 320
 322
 324
 326
 328
 330
 332
 334
 336
 338
 340
 342
 344
 346
 348
 350
 352
 354
 356
 358
 360
 362
 364
 366
 368
 370
 372
 374
 376
 378
 380
 382
 384
 386
 388
 390
 392
 394
 396
 398
 400
 402
 404
 406
 408
 410
 412
 414
 416
 418
 420
 422
 424
 426
 428
 430
 432
 434
 436
 438
 440
 442
 444
 446
 448
 450
 452
 454
 456
 458
 460
 462
 464
 466
 468
 470
 472
 474
 476
 478
 480
 482
 484
 486
 488
 490
 492
 494
 496
 498
 500
 502
 504
 506
 508
 510
 512
 514
 516
 518
 520
 522
 524
 526
 528
 530
 532
 534
 536
 538
 540
 542
 544
 546
 548
 550
 552
 554
 556
 558
 560
 562
 564
 566
 568
 570
 572
 574
 576
 578
 580
 582
 584
 586
 588
 590
 592
 594
 596
 598
 600
 602
 604
 606
 608
 610
 612
 614
 616
 618
 620
 622
 624
 626
 628
 630
 632
 634
 636
 638
 640
 642
 644
 646
 648
 650
 652
 654
 656
 658
 660
 662
 664
 666
 668
 670
 672
 674
 676
 678
 680
 682
 684
 686
 688
 690
 692
 694
 696
 698
 700
 702
 704
 706
 708
 710
 712
 714
 716
 718
 720
 722
 724
 726
 728
 730
 732
 734
 736
 738
 740
 742
 744
 746
 748
 750
 752
 754
 756
 758
 760
 762
 764
 766
 768
 770
 772
 774
 776
 778
 780
 782
 784
 786
 788
 790
 792
 794
 796
 798
 800
 802
 804
 806
 808
 810
 812
 814
 816
 818
 820
 822
 824
 826
 828
 830
 832
 834
 836
 838
 840
 842
 844
 846
 848
 850
 852
 854
 856
 858
 860
 862
 864
 866
 868
 870
 872
 874
 876
 878
 880
 882
 884
 886
 888
 890
 892
 894
 896
 898
 900
 902
 904
 906
 908
 910
 912
 914
 916
 918
 920
 922
 924
 926
 928
 930
 932
 934
 936
 938
 940
 942
 944
 946
 948
 950
 952
 954
 956
 958
 960
 962
 964
 966
 968
 970
 972
 974
 976
 978
 980
 982
 984
 986
 988
 990
 992
 994
 996
 998
 1000
 1002
 1004
 1006
 1008
 1010
 1012
 1014
 1016
 1018
 1020
 1022
 1024
 1026
 1028
 1030
 1032
 1034
 1036
 1038
 1040
 1042
 1044
 1046
 1048
 1050
 1052
 1054
 1056
 1058
 1060
 1062
 1064
 1066
 1068
 1070
 1072
 1074
 1076
 1078
 1080
 1082
 1084
 1086
 1088
 1090
 1092
 1094
 1096
 1098
 1100
 1102
 1104
 1106
 1108
 1110
 1112
 1114
 1116
 1118
 1120
 1122
 1124
 1126
 1128
 1130
 1132
 1134
 1136
 1138
 1140
 1142
 1144
 1146
 1148
 1150
 1152
 1154
 1156
 1158
 1160
 1162
 1164
 1166
 1168
 1170
 1172
 1174
 1176
 1178
 1180
 1182
 1184
 1186
 1188
 1190
 1192
 1194
 1196
 1198
 1200
 1202
 1204
 1206
 1208
 1210
 1212
 1214
 1216
 1218
 1220
 1222
 1224
 1226
 1228
 1230
 1232
 1234
 1236
 1238
 1240
 1242
 1244
 1246
 1248
 1250
 1252
 1254
 1256
 1258
 1260
 1262
 1264
 1266
 1268
 1270
 1272
 1274
 1276
 1278
 1280
 1282
 1284
 1286
 1288
 1290
 1292
 1294
 1296
 1298
 1300
 1302
 1304
 1306
 1308
 1310
 1312
 1314
 1316
 1318
 1320
 1322
 1324
 1326
 1328
 1330
 1332
 1334
 1336
 1338
 1340
 1342
 1344
 1346
 1348
 1350
 1352
 1354
 1356
 1358
 1360
 1362
 1364
 1366
 1368
 1370
 1372
 1374
 1376
 1378
 1380
 1382
 1384
 1386
 1388
 1390
 1392
 1394
 1396
 1398
 1400
 1402
 1404
 1406
 1408
 1410
 1412
 1414
 1416
 1418
 1420
 1422
 1424
 1426
 1428
 1430
 1432
 1434
 1436
 1438
 1440
 1442
 1444
 1446
 1448
 1450
 1452
 1454
 1456
 1458
 1460
 1462
 1464
 1466
 1468
 1470
 1472
 1474
 1476
 1478
 1480
 1482
 1484
 1486
 1488
 1490
 1492
 1494
 1496
 1498
 1500
 1502
 1504
 1506
 1508
 1510
 1512
 1514
 1516
 1518
 1520
 1522
 1524
 1526
 1528
 1530
 1532
 1534
 1536
 1538
 1540
 1542
 1544
 1546
 1548
 1550
 1552
 1554
 1556
 1558
 1560
 1562
 1564
 1566
 1568
 1570
 1572
 1574
 1576
 1578
 1580
 1582
 1584
 1586
 1588
 1590
 1592
 1594
 1596
 1598
 1600
 1602
 1604
 1606
 1608
 1610
 1612
 1614
 1616
 1618
 1620
 1622
 1624
 1626
 1628
 1630
 1632
 1634
 1636
 1638
 1640
 1642
 1644
 1646
 1648
 1650
 1652
 1654
 1656
 1658
 1660
 1662
 1664
 1666
 1668
 1670
 1672
 1674
 1676
 1678
 1680
 1682
 1684
 1686
 1688
 1690
 1692
 1694
 1696
 1698
 1700
 1702
 1704
 1706
 1708
 1710
 1712
 1714
 1716
 1718
 1720
 1722
 1724
 1726
 1728
 1730
 1732
 1734
 1736
 1738
 1740
 1742
 1744
 1746
 1748
 1750
 1752
 1754
 1756
 1758
 1760
 1762
 1764
 1766
 1768
 1770
 1772
 1774
 1776
 1778
 1780
 1782
 1784
 1786
 1788
 1790
 1792
 1794
 1796
 1798
 1800
 1802
 1804
 1806
 1808
 1810
 1812
 1814
 1816
 1818
 1820
 1822
 1824
 1826
 1828
 1830
 1832
 1834
 1836
 1838
 1840
 1842
 1844
 1846
 1848
 1850
 1852
 1854
 1856
 1858
 1860
 1862
 1864
 1866
 1868
 1870
 1872
 1874
 1876
 1878
 1880
 1882
 1884
 1886
 1888
 1890
 1892
 1894
 1896
 1898
 1900
 1902
 1904
 1906
 1908
 1910
 1912
 1914
 1916
 1918
 1920
 1922
 1924
 1926
 1928
 1930
 1932
 1934
 1936
 1938
 1940
 1942
 1944
 1946
 1948
 1950
 1952
 1954
 1956
 1958
 1960
 1962
 1964
 1966
 1968
 1970
 1972
 1974
 1976
 1978
 1980
 1982
 1984
 1986
 1988
 1990
 1992
 1994
 1996
 1998
 2000
 2002
 2004
 2006
 2008
 2010
 2012
 2014
 2016
 2018
 2020
 2022
 2024
 2026
 2028
 2030
 2032
 2034
 2036
 2038
 2040
 2042
 2044
 2046
 2048
 2050
 2052
 2054
 2056
 2058
 2060
 2062
 2064
 2066
 2068
 2070
 2072
 2074
 2076
 2078
 2080
 2082
 2084
 2086
 2088
 2090
 2092
 2094
 2096
 2098
 2100
 2102
 2104
 2106
 2108
 2110
 2112
 2114
 2116
 2118
 2120
 2122
 2124
 2126
 2128
 2130
 2132
 2134
 2136
 2138
 2140
 2142
 2144
 2146
 2148
 2150
 2152
 2154
 2156
 2158
 2160
 2162
 2164
 2166
 2168
 2170
 2172
 2174
 2176
 2178
 2180
 2182
 2184
 2186
 2188
 2190
 2192
 2194
 2196
 2198
 2200
 2202
 2204
 2206
 2208
 2210
 2212
 2214
 2216
 2218
 2220
 2222
 2224
 2226
 2228
 2230
 2232
 2234
 2236
 2238
 2240
 2242
 2244
 2246
 2248
 2250
 2252
 2254
 2256
 2258
 2260
 2262
 2264
 2266
 2268
 2270
 2272
 2274
 2276
 2278
 2280
 2282
 2284
 2286
 2288
 2290
 2292
 2294
 2296
 2298
 2300
 2302
 2304
 2306
 2308
 2310
 2312
 2314
 2316
 2318
 2320
 2322
 2324
 2326
 2328
 2330
 2332
 2334
 2336
 2338
 2340
 2342
 2344
 2346
 2348
 2350
 2352
 2354
 2356
 2358
 2360
 2362
 2364
 2366
 2368
 2370
 2372
 2374
 2376
 2378
 2380
 2382
 2384
 2386
 2388
 2390
 2392
 2394
 2396
 2398
 2400
 2402
 2404
 2406
 2408
 2410
 2412
 2414
 2416
 2418
 2420
 2422
 2424
 2426
 2428
 2430
 2432
 2434
 2436
 2438
 2440
 2442
 2444
 2446
 2448
 2450
 2452
 2454
 2456
 2458
 2460
 2462
 2464
 2466
 2468
 2470
 2472
 2474
 2476
 2478
 2480
 2482
 2484
 2486
 2488
 2490
 2492
 2494
 2496
 2498
 2500
 2502
 2504
 2506
 2508
 2510
 2512
 2514
 2516
 2518
 2520
 2522
 2524
 2526
 2528
 2530
 2532
 2534
 2536
 2538
 2540
 2542
 2544
 2546
 2548
 2550
 2552
 2554
 2556
 2558
 2560
 2562
 2564
 2566
 2568
 2570
 2572
 2574
 2576
 2578
 2580
 2582
 2584
 2586
 2588
 2590
 2592
 2594
 2596
 2598
 2600
 2602
 2604
 2606
 2608
 2610
 2612
 2614
 2616
 2618
 2620
 2622
 2624
 2626
 2628
 2630
 2632
 2634
 2636
 2638
 2640
 2642
 2644
 2646
 2648
 2650
 2652
 2654
 2656
 2658
 2660
 2662
 2664
 2666
 2668
 2670
 2672
 2674
 2676
 2678
 2680
 2682
 2684
 2686
 2688
 2690
 2692
 2694
 2696
 2698
 2700
 2702
 2704
 2706
 2708
 2710
 2712
 2714
 2716
 2718

Beispiele 25 bis 27

Ethenpolymerisation

In einem 1l-Autoklaven wurden bei 70°C 400 ml Toluol vorgelegt,
 5 dann wurde die in Tabelle 3 angegebene Menge Katalysator in 2.5
 ml einer 30%igen MAO-Lösung (12 mmol) suspendiert und nach 10 Mi-
 nuten in den Reaktor eingebracht. Die Polymerisation wurde durch
 Aufpressen von 40 bar Ethylen gestartet. Nach einer Stunde Poly-
 merisationszeit bei 40 bar Ethylen und 70°C wurde die Reaktion
 10 durch Entspannen abgebrochen und das Polymer wie zuvor beschrie-
 ben aufgearbeitet.

Tabelle 3: Ergebnisse der Ethylenpolymerisation

15	Bsp.	Kat. (Bsp.)	Menge [mmol]	Hexen [ml]	Ausbeute [g]	Aktivität [gP/mmol·bar·h]	η [dl/g]
	25	5	0.056	-	12	5.4	6.3
	26	5	0.056	40	7	3.1	5.69
20	27	8	0.06	-	3	1.2	15.1

Beispiel 28

Ethenpolymerisation

25

Die Polymerisation wurde wie für Bsp. 25 bis 27 beschrieben
 durchgeführt. Der Chromkomplex aus Beispiel 9 wurde verwendet.
 Als Cokatalysator wurden 2 ml Triethylaluminium (4 mmol) einge-
 setzt.

30

Es konnten 14.5 g Polyethylen mit einem η -Wert von 7.8 dl/g er-
 halten werden. Die Aktivität betrug 3 gP/mmol·bar·h.

35

40

45

Patentansprüche

1. Katalysatorsysteme enthaltend

5

(A) mindestens eine Imidochromverbindung, erhältlich durch ein Verfahren, welches folgende Verfahrensschritte beinhaltet:

10

(a) Kontaktieren einer Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung $R^1-N=S=O$ oder $R^2-N=S=O$, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

15

R^1 C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest R^1 auch inerte Substituenten tragen kann, SiR^3_3 ,

20

R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,

25

R^3, R^4 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 und R^4 auch inerte Substituenten tragen können,

30

(b) Kontaktieren des so erhaltenen Reaktionsproduktes mit Chlor, wenn eine Sulfinylverbindung $R^1-N=S=O$ eingesetzt wurde und für den Fall, daß eine N-Sulfinylverbindung $R^2-N=S=O$ eingesetzt wurde, mit Chlor oder Sulfurylchlorid oder mit keinem weiteren Reagens,

35

(B) mindestens eine Aktivatorverbindung

und

40

(C) gewünschtenfalls einen oder mehrere weitere für die Polymerisation von Olefinen übliche Katalysatoren.

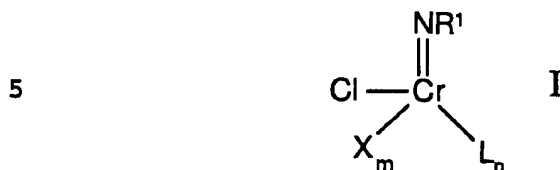
2. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, in welchem die Imidochromverbindung durch Kontaktieren von Dioxochromdichlorid mit der

45

N-Sulfinylverbindung erhältlich ist.

30

3. Katalysatorsystem nach Anspruch 1, in welchem Imidochromverbindungen der allgemeinen Formel I



10 verwendet werden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR⁵R⁶, NP(R⁵)₃, OR⁵, OSi(R⁵)₃, SO₃R⁵, OC(O)R⁵, β-Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF₄⁻, PF₆⁻, oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- 15 R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei der organische Rest R¹ auch inerte Substituenten tragen kann, SiR³₃,
- 20 R³, R⁵, R⁶ unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R³, R⁵ und R⁶ auch inerte Substituenten tragen können,
- 25 L neutraler Donor,
- n 0 bis 3,
- m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X

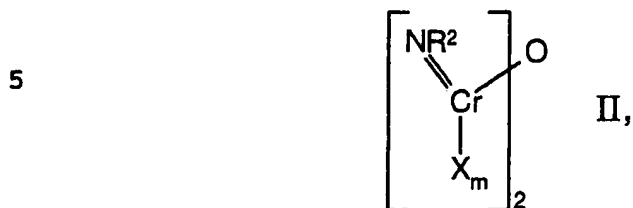
30

4. Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivatorverbindung (B) aus der Gruppe Aluminoxan, Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumdichlorid, Ethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Tris(pentafluorophenyl)boran ausgewählt ist.
- 35

40

45

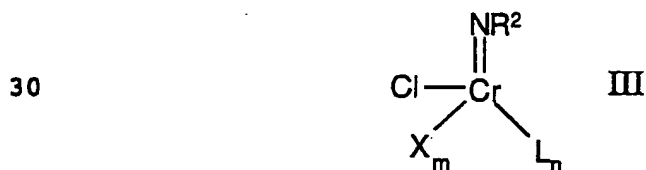
5. Imidochromverbindung der allgemeinen Formel II



10 worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 , $NP(R^5)_3$, OR^5 , $OSi(R^5)_3$, SO_3R^5 , $OC(O)R^5$, β -Diketontat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- R^3-R^6 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- m 1 für dianionische X , 2 für monoanionische X
- 15
- 20
- 25

6. Imidochromverbindung der allgemeinen Formel III



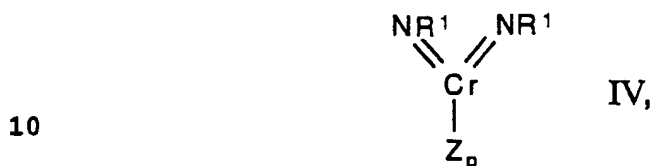
worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

- R^2 $R^3C=NR^4$, $R^3C=O$, $R^3C=O(OR^4)$, $R^3C=S$, $(R^3)_2P=O$, $(OR^3)_2P=O$, SO_2R^3 , $R^3R^4C=N$, NR^3R^4 oder BR^3R^4 ,
- X unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR^5R^6 , $NP(R^5)_3$, OR^5 , $OSi(R^5)_3$, SO_3R^5 , $OC(O)R^5$, β -Diketontat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
- R^3-R^6 unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Wasserstoff, falls dieser an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei die organischen Reste R^3 bis R^6 auch inerte Substituenten tragen können,
- 35
- 40
- 45

32

L neutraler Donor,
n 0 bis 3,
m 1 für dianionische X, 2 für monoanionische X

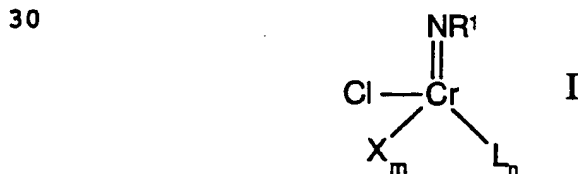
- 5 7. Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel IV,



worin die Variablen die in Anspruch 3 genannte Bedeutung haben und:

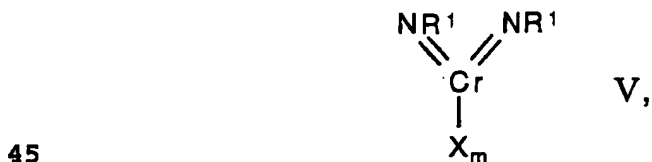
- 15 Z unabhängig voneinander C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, Fluor, Chlor, Brom, Jod, NR⁵R⁶, NP(R⁵)₃, OR⁵, OSi(R⁵)₃,
20 SO₃R⁵, OC(O)R⁵, β-Diketonat, Sulfat, Dicarboxylate, Dialkoholate, BF₄, PF₆, oder sperrige schwach oder nicht koordinierende Anionen,
p 1 für dianionische Z, 2 für monoanionische Z,
25 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung R¹-NSO umsetzt.

8. Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel I



- 35 worin die Variablen die in Anspruch 3 genannte Bedeutung haben:

- 40 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Imidochromverbindung der allgemeinen Formel V



worin die Variablen die in Anspruch 3 genannte Bedeutung haben,

mit Chlor umgesetzt.

5

9. Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel III

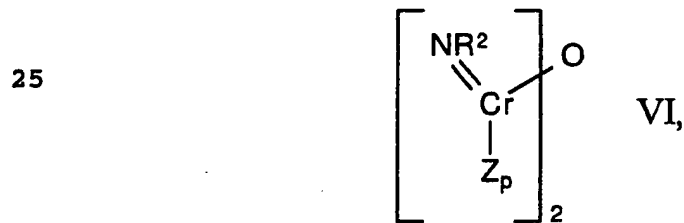


15 worin die Variablen die in Anspruch 6 genannte Bedeutung haben,

dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung $\text{R}^2\text{-N=S=O}$ in Gegenwart von Chlor oder Sulfurylchlorid umgesetzt.

20

10. Verfahren zur Herstellung einer Imidochromverbindung der allgemeinen Formel VI



30

worin die Variablen die in Anspruch 6 und 7 genannte Bedeutung haben,

35 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Dioxochromverbindung mit einer N-Sulfinylverbindung $\text{R}^2\text{-NSO}$ umgesetzt.

11. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 300°C und bei Drücken von 1 bis 4000 bar, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Anwesenheit eines Katalysatorsystems gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 durchführt.
- 40

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in Gasphase, Lösung oder Suspension durchführt.
- 45

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Okten, Cyclopenten und Norbornen polymerisiert wird.

5

14. Verfahren gemäß den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Katalysatorsystem gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 auf einem Träger immobilisiert ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07103

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07F11/00 C08F4/69 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 641 804 A (BP CHEMICALS LTD., UK) 8 March 1995 (1995-03-08) cited in the application page 5 -page 12 -----	1,5-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 2000

Date of mailing of the international search report

13/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bader, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 00/07103

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0641804 A	08-03-1995	NONE	